

Naハイドライドに於けるNa+L_{2,3}吸収スペクトルの研究

著者	中井 俊一
号	204
発行年	1970
URL	http://hdl.handle.net/10097/23461

氏 名・(本籍)	なか い しゅん いち 中 井 俊 一
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 2 0 4 号
学位授与年月日	昭和 4 5 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻修了
学 位 論 文 題 目	Na ハイライトに於ける $\text{Na}^+\text{L}_{2,3}$ 吸収スペクトルの研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 佐 川 敬 教 授 上 田 正 康 助教授 石 井 武比古

論 文 目 次

- § 1. 序 論
- § 2. 実 験 方 法
- § 3. 実験結果及び考察
- § 4. 総 括

論文内容要旨

§1 序 論

物質の電子エネルギー状態を調べるのに、光学的手段が有効である。そのうち吸収スペクトルは、物質の光学的諸過程のうちで最も基本的な情報を与えるものであり、古くから多くの物質について、広いエネルギー領域にわたって測定されてきた。その吸収スペクトルの形状は、ある場合には電子エネルギーバンドの状態密度を直接与え、いわゆるバンド計算の検証に役立つが、又ある場合には電子励起に関与するところの色々な多体効果が総合された形で現われる。実験的には吸収曲線の形状の精密測定とその温度変化を調べることにより、それらの物理現象を解明することが出来る。その素材としては単純なイオン結晶における浅い内殻準位からの吸収スペクトルが極めて良いと考えられる。イオン結晶については紫外基礎吸収スペクトルが良く測定されており、理論的にも詳しく取扱われている。しかし内殻準位からの励起、つまり軟X線領域の吸収スペクトルは、実験の困難さの故にほとんど空白状態にあるばかりでなく、あってもその形状まで精密には測定されていない。この様な観点から本研究では Na - ハライドに於ける $\text{Na}^+ L_{2,3}$ 吸収スペクトルを取り上げた。更に理論との比較に耐えるような精密測定と、室温及び液体窒素温度での測定を行ない、吸収曲線の形状と温度依存性を出し、紫外基礎吸収の data と比較すると共に、特に低エネルギー端にあられる X線励起子に的をしぼり、既存のバンド計算や励起子理論、吸収線の形状に関する理論との比較検討を行なうことが本研究の目的である。

§2 実験方法

従来この領域での測定例がほとんど無く、空白状態であったのは、吸収スペクトル測定用の連続光源の欠如の為であった。これについては近年ようやくシンクロトロン軌道放射の出現によって解決されたが、実際使用上には色々な制約がある。そこで本研究では吸収スペクトルの精密測定用に、連続光源を開発して使用した。この光源は Vodar 型の真空濃縮火花放電管で、ウラニウム電極を使い、放電の立ち上りを早くし、放電電流の時間的变化 dI/dt を出来るだけ大きくすることにより、ウラニウムの多線スペクトルの混入はあるが十分な強度の連続線が得られるものである。連続線が出ているかどうかは気体の吸収スペクトルを撮り調べた。この種の放電管はもともとフランスの Vodar によって最初に作られたが、光源の安定性、再現性の点での欠点があり固体吸収測定用としては使用に耐えるものではなく、本研究で行なった開発改良により初めて可能になった。検出法としては分解能の点で優れた写真測光を行ない、profile を精密に出すために現像処理、及びその後の data 処理は誤差の混入を防ぐよう細心の注意を払い、実験的に求めた写真乾板の感度曲線を使い、吸収試料の光学密度を求めた。フィルムは Kodak の SWR フィルムを使用した。分光器は斜入射型の真空分光器を用い入射角 84.5° 、スリット巾 10μ で使用した。回折格子には曲率半径 2 m、576 本/mm のガラス製 concave grating を使用し、真空度は 1×10^{-5} Torr で実験した。

分光器を精密に調整した結果、 380 \AA 附近でウラニウムの多線スペクトルの分離から 0.01 eV は十分分解可能である。吸収試料は銅メッシュの上にはったコロチオン膜に蒸着して使用し、厚さは $1000\text{ \AA} \sim 3500\text{ \AA}$ の間のもを使用した。吸収スペクトルの波長較正は放電管の電極を Al にし、その線スペクトルを波長基準線として行なった。

§ 3 実験結果及び考察

4つの Na-ハライドの測定結果をみると NaCl, NaBr, NaI に於いては吸収スペクトルの低エネルギー端に線状の強い吸収があり、二重項構造 A, B を持つ。この二重項の間隔は、 Na^+ イオンの $L_{2,3}$ 準位のスピン軌道相互作用による分離に近いことから、夫々 L_2 準位, L_3 準位からの電子遷移に対応づけられる。この構造は他の吸収強度に較べ非常に尖鋭であること、又紫外基礎吸収との対比から励起子吸収であると思われる。更にアルカリハライドではそのバンド構造から、 Γ 点に生ずる励起子と思われる。この吸収線は低温に於いて高エネルギー側に shift し、尖鋭になることから励起子吸収と結論される。この吸収線 A, B の形状はいずれも室温では Gaussian に近く、低温では Lorentzian に近い。室温で Gauss 型を示すのは、Toyozawa 理論による電子-格子相互作用によるものとして解釈出来るが、低温で Lorentz 型を示すことは電子-格子相互作用では説明がつかず、別の原因によると考えられる。ここで問題の $\text{Na}^+ L_{2,3}$ 吸収は、価電子帯からの連続吸収の上に重なっている。このような時には Fano, Phillips, Toyozawa 等により理論的に扱われており、励起子吸収が連続吸収との干渉効果により非対称的になり、特徴として負の吸収領域即ち antiresonance dip がみられるはずである。測定結果をみると、NaCl に於いては Γ -励起子の高エネルギー側に連続吸収に生じた dip が観測される。このことを考えると低温で Lorentz 型を示すのは、background 連続吸収との干渉効果を生む様な電子-電子相互作用の結果であると思われる。次に Γ -励起子吸収の二重項構造 A, B の強度比、及びエネルギー分離についてみると、簡単な分光学的考察によって得られる成分準位の縮重度から期待される吸収成分の強度比は実測値と異っている。又 A, B のエネルギー分離も L_2 と L_3 準位の準位差 (自由 Na^+ イオンに対して 0.17 eV と求まっている) と一致しない。これについては Onodera, Toyozawa 理論があり、それによると電子-正孔間の交換相互作用が重要な役割を演じ、強度比の逆転及びエネルギー差のずれを生ぜしめる結果になる。この Onodera, Toyozawa 理論に実験的に求めた A, B の強度比、エネルギー差を用いて、交換相互作用エネルギー A とスピン軌道分裂 λ を計算したのが第 1 表に示してある。比較のため紫外基礎吸収の data も示した。

第 1 表

Na⁺ L_{2,3} 吸収の電子-正孔間交換エネルギー Δ とスピン軌道分裂 λ の値

物質	準位	I_A/I_B	$E_B - E_A$	Δ	λ	Δ/λ	温度
NaF	Na ⁺ L _{2,3} 基礎吸収	0.720	0.050	0.0255	0.522	0.490	L.N.T.
NaCl	Na ⁺ L _{2,3} 基礎吸収	0.21 0.907	0.255 0.1084	0.235 0.0438	0.205 0.1149	1.146 0.381	L.N.T. L.N.T.
NaBr	Na ⁺ L _{2,3} 基礎吸収	0.19 0.45	0.265 0.52	0.227 0.37	0.206 0.51	1.102 0.72	L.N.T. L.N.T.
NaI	Na ⁺ L _{2,3} 基礎吸収	0.116 1.0	0.315 1.2	0.318 0.43	0.204 1.3	1.559 0.33	L.N.T. L.N.T.

結果をみると、先ず λ の値はハロゲンの変化に対して変らない。内殻準位は価電子の結合状態によって殆んど影響を受けない筈であるから、この様な結果は当然期待される。実験的に λ の不変性が結論されたことは、Onodera, Toyozawa 理論の正当性に対する実験的裏付けを与えるものである。次に Δ についてみると、第 1 表から分かるごとく、価電子帯からの遷移に対応する励起子にあっては、ハロゲンの種類が変われば大きく変化する。一方 Na⁺ L_{2,3} 吸収においては、ハロゲンの変化に対し鈍感である。これは charge transfer 模型的に励起子吸収を考えてみると、紫外基礎吸収においては、その励起子の電子と正孔はそれぞれアルカリイオンとハロゲンイオンに乗っている。電子と正孔間の交換相互作用は、電子と正孔の電荷雲の重なりによって決まる。従ってハロゲンの種類が変われば波動関数の重なる度合も変わる為、 Δ の大きさも変わる。一方 Na⁺ L_{2,3} における励起子にあってはその電子と正孔のどちらも Na⁺ イオンに乗っているので、 Δ の大きさはハロゲンの種類の違いには影響を受けないためと思われる。このことにより Na⁺ L_{2,3} においては、その Γ -励起子はその励起が Na⁺ イオンに局在した性格が強いと思われる。又この Γ -励起子吸収線の吸収強度は、他の吸収構造の吸収強度に較べ著しく大きい。これは Na⁺ L_{2,3} 吸収に特有な形状であるが、これも Toyozawa 理論から上で述べた局所性と関連づけられる。

§ 4 総括

- (1) 実験室用連続光源を開発し、Na-ハライドに於ける Na⁺ L_{2,3} 吸収スペクトルを室温及び液体窒素温度で初めて測定した。
- (2) スペクトルの低エネルギー端に現われる二重項構造を持つ鋭い吸収は、Na⁺ L_{2,3} 準位に正孔を持つ Γ -励起子による吸収線である。
- (3) この吸収線の形状は室温で Gaussian に近い。

これは格子振動を主とする電子-格子相互作用によるものとして解釈出来る。又液体窒素温度は Lorentzian に近いが、これは低温においては、励起子吸収と連続吸収との干渉効果による電子-電子相互作用が吸収線の形状の主因ではないかと考えられる。

- (4) Γ -励起子吸収の二重項構造は、スピン-軌道相互作用による $\text{Na}^+ \text{L}_{2,3}$ 準位の分裂に起因するが、成分の吸収強度比は準位の縮重度から期待される値と異っている。これは電子-正孔間の交換相互作用の影響を考慮するとうまく説明出来て、第1表に示したごとくなる。
- (5) 全ての Na-ハライドに於て Γ -励起子の吸収強度は、この励起子吸収より高エネルギー側に存在する吸収構造の吸収強度に較べ著るしく大きい。又 NaCl では Γ -励起子の高エネルギー側に background との相互作用によると思われる antiresonance dip が観測される。
- (6) Γ -励起子の形状及び交換相互作用エネルギー A の値がハロゲンの変化に鈍感であること、更に(5)の実験事実から総合的に判断して、 $\text{Na}^+ \text{L}_{2,3}$ 吸収にあらわれる Γ -励起子はその局在性が強いと思われる。
- (7) Γ -励起子吸収より高エネルギー側の吸収構造のうち一番顕著な吸収ピーク(液体窒素温度のスペクトルで NaCl の場合 36.58 eV にある)は、その温度依存性と吸収帯の形状の非対称性、及び4つの Na-ハライドでの良好な対応性、更にバンド計算との対比から X 点に生ずる d-励起子に起因すると思われる。

論文審査結果の要旨

本研究は $150 \sim 400 \text{ \AA}$ の波長領域に強い連続軟 x 線を放射する実験室光源を開発し、Na ハライドに於ける $\text{Na}^+L_{2,3}$ 吸収スペクトルの研究を行ったものであり、 x 線励起子に関する新しい知見を加えたものである。結果は次の如く要約される。Na ハライドに於ける $\text{Na}^+L_{2,3}$ 吸収スペクトルの低 energy 端に現われる 2 重項構造の鋭い吸収線は、低温にする程 sharp になり、その peak energy は高 energy 側にずれる。又、紫外基礎吸収スペクトル及び帯構造計算の結果との比較によりこの鋭い吸収線は $\text{Na}^+L_{2,3}$ 準位に正孔を持つ Γ -励起子によるものと結論される。この吸収線の形は室温では Gauss 型に近いが、液体窒素温度では Lorentz 型に近い。従って吸収線の形を支配するものは室温では電子-格子相互作用が、又液体窒素温度では電子-電子相互作用による励起子吸収と連続吸収との干渉効果が主役をなすと結論する。 Γ -励起子吸収に於ける 2 重項構造に関しては、両成分の強度比と energy 差から考えて、電子-正孔間交換相互作用 A 、及びスピン-軌道分裂 λ 、によるものである事がわかった。Onodera と Toyozawa の理論により NaCl では $A = 0.235$, $\lambda = 0.205$, NaBr では $A = 0.227$, $\lambda = 0.206$, NaI では $A = 0.318$, $\lambda = 0.204$ と得られる。 λ がハロゲンの変化に対し一定である事は、Onodera- Toyozawa 理論の正当性を裏付けるものであり、又 A がハロゲンの変化に対し比較的鈍感であることは $\text{Na}^+L_{2,3}$ 吸収の Γ -励起子が Na^+ イオンに局在する強い傾向を示すと結論する。更に Γ 励起子吸収が高 energy 側の吸収強度に比し著るしく大きいことも局在性を裏付ける。高 energy 側の吸収構造に対しても帯理論との比較検討により詳細な考慮が加えられている。

以上、著者はこれまで測定例のなかった $300 \sim 400 \text{ \AA}$ 領域に於ける $\text{Na}^+L_{2,3}$ 吸収スペクトルを精密に測定することにより、 x 線励起子に関する詳しい知見を得、軟 x 線領域に於ける光物性に重要な新しい貢献をした。よって中井俊一提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。